

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02008335  
PUBLICATION DATE : 11-01-90

APPLICATION DATE : 28-06-88  
APPLICATION NUMBER : 63157992

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : NUMATA KOICHI;

INT.CL. : C22C 5/06 B21C 1/00 H01B 13/00 // H01B 12/04

TITLE : SHEATH FOR MANUFACTURING OF OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE ROD

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title sheath easy to wire drawing and capable of thinning by forming it with a pipe made of Ag alloy contg. specific compositional amt. of Mn.

CONSTITUTION: The sheath for the manufacturing of an oxide superconducting wire rod is constituted of a pipe made of Ag alloy contg. 1 to 10atom% Mn; in which the higher m.p. and more increased hardness than those of Ag are provided by alloying to facilitate its wire drawing. The strength of the sheath is reinforced and its further thinning is permitted by coating the outer circumference of the above pipe made of Ag alloy with a Cu pipe. Y-Ba-Cu-O powder is packed into the above Ag alloy pipe, which is subjected to wire drawing by cold working, so that good oxide superconducting multi-core wire can be obtd. from the above obtd. core wire.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-8335

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

C 22 C 5/06  
B 21 C 1/00  
H 01 B 13/00

Z  
C  
HCU Z

8722-4K  
6778-4E  
7364-5G※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超伝導線材製造用シース

⑯ 特 願 昭63-157992

⑰ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑱ 発 明 者 前 田 弘 茨城県つくば市竹園2-810-4

⑲ 発 明 者 井 上 廉 茨城県つくば市吾妻2-909-102

⑳ 発 明 者 関 根 久 茨城県取手市稲431-5

㉑ 発 明 者 山 本 博 一 神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地の1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

㉒ 出 願 人 科学技術庁金属材料技術研究所長 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

㉓ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超伝導線材製造用シース

2. 特許請求の範囲

(1) 1～10 atm. 程度の Mn を含有する Ag 合金製パイプよりなることを特徴とする酸化物超伝導線材製造用シース。

(2) 1～10 atm. 程度の Mn を含有する Ag 合金製パイプの外周を Cu パイプで被覆してなることを特徴とする酸化物超伝導線材製造用シース。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、リニアモーターカー、超伝導推進船、核磁気共鳴断層撮影装置等の超伝導コイルに適用される酸化物超伝導線材の製造に用いられるシースに関する。

〔従来の技術〕

酸化物超伝導体の線材化に関しては未だ確立された製造法はない。実用化されている Nb<sub>3</sub>Sn

などの金属間化合物では、Cu-Sn 合金製のパイプに Nb を充填し、延伸加工した後に熱処理を施して Nb<sub>3</sub>Sn を合成する方法が知られている。〔発明が解決しようとする課題〕

高い臨界温度を有する酸化物超伝導体としては、例えば K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>構造を有する (LaBa)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> や酸素欠損ペロブスカイト型の (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (RE: 希土類元素) などが知られている。T<sub>c</sub> が 90 K を超える (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> で酸素が 7-δ と示されるのは、この酸化物では温度などにより含有する酸素量が異なることを示している。超伝導体では δ ≒ 0.1 であるが、焼結に必要な温度 900℃ 以上では δ ≒ 0.9 であると報告されている。この物質が超伝導となるには、焼結後炉冷して酸素を含有させ、δ ≒ 0.1 とすることが必要である。

超伝導物質の応用には、ゼロ抵抗や完全反磁性を利用した電力貯蔵、送電、リニアモーターカー、電磁推進船などがあげられるが、これらに適用するには、超伝導体の線材化が必須であ

(1)

(2)

り、上記の高い臨界温度を有する酸化物超伝導体については未だ実用に供される線材加工法は確立されていない。

線材化の一方法としては、銀(Ag)などのパイプ中に酸化物超伝導体の粉末や焼結体を充填し、延伸加工後焼結する方法が考えられる。しかし、先に述べたようにこの酸化物は高温では酸素を放出し、放出された酸素はAgパイプを拡散して線材の外に逃げてしまう。降温時には、Agにおける酸素の拡散係数が小さくなるため、パイプ内の酸化物に酸素が充分供給されず、短時間のアニールでは超伝導体とならないという問題点があつた。これを解決するにはAgシースの厚みを薄くすればよいがAgシース単独で厚みを薄くしていくと延伸加工中に亀裂が発生するためうまく加工できないという問題点があつた。

本発明は上記技術水準に鑑み、従来技術におけるような問題点のない酸化物超伝導線材製造用シースを提供しようとするものである。

(3)

と同等あるいはそれ以上の融点を有し、またAgよりも硬度の高い合金であり、かつ延伸加工が容易にできるので、酸化物超伝導線材製造用シースとしてAgシースよりも肉厚が薄いものを使用することができる。このため延伸加工が更に容易となるばかりでなく、酸化物超伝導体の酸素欠損の回復が容易である。

また1~10atm.%のMnを含有するAg合金は硬度が高いためCuとの複合化が容易であり、1~10atm.%のMnを含有するAg合金製パイプの外周にCuパイプを被覆したものは、延伸加工時のシースの強度がCuで補われるので1~10atm.%のMnを含有するAg合金単独のシースよりも、その部分をより一層薄くすることができ、そのため酸化物超伝導体の酸素欠損の回復が一層容易となる。

本発明において使用するAg合金のMnの量は1~10atm.%としたのは、1atm.%未満では添加効果がなく、10atm.%を超えると硬度が高くなりすぎ、延伸加工に適さなくなるからで

(5)

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、Agと他の金属との合金でAgと同等あるいはそれ以上の融点を有し、またAgよりも硬度の高い合金について検討した結果、1~10atm.%のMnを加えたAg合金がAgよりも融点が高く、かつ硬度も増加し、容易に延伸加工できることを見出し、更に該合金パイプにCuを被覆することにより該合金の厚さを薄くしうることを見出した。

本発明は上記知見に基づいて完成されたものであつて、

- (1) 1~10atm.%のMnを含有するAg合金製パイプよりなる酸化物超伝導線材製造用シース及び
- (2) 1~10atm.%のMnを含有するAg合金製パイプの外周をCuパイプで被覆してなる酸化物超伝導線材製造用シース

である。

〔作用〕

1~10atm.%のMnを含有するAg合金はAg

(4)

ある。

本発明のシースは、これに酸化物超伝導粉末を充填して延伸加工して酸化物超伝導線材を製造する方法ならば、如何なる方法においても使用し得るが、延伸加工する際に断面圧縮率(初期断面積 $S_0$ /加工後の断面積 $S$ )が2~50となる毎に100~300℃の中間焼鈍を加える延伸加工法(該方法は本出願と同日付で、“酸化物超伝導線材の製造法”なるタイトルで出願した)のシースとして使用するのに特に適している。

〔実施例1〕

粉末混合法によつて得た $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 粉末を外径10mm、内径6.5mmのMn5atm.%-Ag合金製パイプに充填し、冷間加工を施して外径を9.7mmの単芯線とした。この線材を36本束ね、外径6mm、内径4.5mmのMn5atm.%-Ag合金製パイプに入れ、断面縮小率が10となる毎に150℃、1時間の中間焼鈍を加えた冷間加工を施し、外径を9.7mmとした。この多芯線7本

(6)

を再び束ね、外径 25 mm、内径 19 mm の Mn-5 atm.%-Ag 合金製パイプに入れ、断面縮小率が 10 となつた時に先と同様の中間焼鈍を加えた冷間加工により外径を 17 mm とし、内部に 252 本の酸化物線を含む多芯線を作製した。その結果、線材の破断もなく良好な酸化物超伝導多芯線材を得た。

これに対し、シースの内厚を薄くするために、初めから外径 52 mm、内径 45 mm の銀製シースを使用して上記と同様に延伸した場合、線材の外径が 25 mm になつた時点で線材が破断した。

#### 〔実施例 2〕

粉末混合法によつて得た  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  粉末を外径 10 mm、内径 6.5 mm の Mn 5 atm.%-Ag 合金製パイプに充填し、冷間加工を施して外径を 17 mm の単芯線とした。この単芯線 36 本を束ね、外径 6 mm、内径 5.2 mm の Cu パイプと外径 5.2 mm、内径 4.5 mm の Mn 5 atm.%-Ag 合金パイプの 2 層からなるパイプに入れ、断面縮小率が 10 となる毎に中間焼鈍を加えた冷間加工を

(7)

3 種は実施例 1 及び 2 と同様に加工が可能であつた。これら 3 種の加工時の硬度の変化を調べると 15 atm.% では純銀とほぼ同じであり、添加の効果が確認されなかつた。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、酸化物超伝導線材を製造するに適したシースが提供され、従来よりも細い単芯線、多芯線を得ることができる。

行い、外径を 17 mm とし、Cu を硝酸で除去し外径 16 mm とした。この多芯線 7 本を再び束ね、外径 30 mm、内径 24 mm の銅パイプと外径 24 mm、内径 18 mm の Mn 5 atm.%-Ag 合金製パイプの 2 層からなるパイプに入れ、断面縮小率が 10 となつた時に先と同様の中間焼鈍を加えた冷間加工により外径を 17 mm とし、Cu シースを再び硝酸で除去し、外径 15.8 mm で内部に 252 本の酸化物線を含む多芯線を作製した。その結果、線材の破断もなく良好な酸化物多芯線材を得た。

実施例 1 と実施例 2 とを比較すると明らかなように、実施例 2 で使用したシースを使用すると実施例 1 で使用したシースの場合より Ag 合金の内厚の薄いものが得られる。

#### 〔実験例〕

Mn-Ag 合金のマンガン組成を 0.5, 1, 10, 15 atm.% として、実施例 1 及び 2 と同様の加工を行つた。その結果 15 atm.% では単芯線作製時に線材は破断し、加工不能となつた。他の

(8)

代理人	内 田 明
代理人	萩 原 亮 一
代理人	安 西 篤 夫
代理人	平 石 利 子

(9)

第 1 頁の続き

⑥Int. Cl.<sup>8</sup>

// H 01 B 12/04

識別記号

Z A A

庁内整理番号

7826-5G

⑦発 明 者 森

一 剛

神奈川県横浜市金沢区幸浦 1 丁目 8 番地の 1 三菱重工業  
株式会社基盤技術研究所内

⑦発 明 者 沼 田

幸 一

神奈川県横浜市金沢区幸浦 1 丁目 8 番地の 1 三菱重工業  
株式会社基盤技術研究所内